

明 細 書

タンタルの炭化物、タンタルの炭化物の製造方法、タンタルの炭化物配線、タンタルの炭化物電極

5 技術分野

本発明は、タンタル炭化物、タンタル炭化物の製造方法、タンタル炭化物配線、タンタル炭化物電極に関する。

背景技術

- 10 タンタルの炭化物、例えば、TaCは、遷移金属炭化物中で一番融点が高く、化学的安定性が高い。図10にTaCのフェーズダイアグラムを示す。このようなTaCは、従来から高温雰囲気下における各種用途への応用が模索され、種々の方法による作製方法が報告されている。

従来のTaCを製造する方法の例として次のようなものが挙げられる。

- 15 特許文献1：特開平6－87656号公報
特許文献2：特開2000－44222号公報
特許文献3：特開平8－64110号公報
特許文献4：特開平7－330351号公報
特許文献5：特開平10－245285号公報
20 特許文献6：特開2000－265274号公報
特許文献7：特開平11－116399号公報
特許文献8：米国特許第5383981号明細書

- 例えば、特許文献1には、微粉末のTaC粉末と、HfC、ZrC、HfN等の他の化合物の微粉末を混合し、約1Paの真空中で200
25 0℃で焼結し、TaCとこれら他の化合物の固溶体を形成し、TaCの粒成長を抑制することによって緻密なTaC焼結体を作製する方法が記

載されている。

また、特許文献2には、酸化タンタル (Ta_2O_5) とカーボンを混合し、水素炉で所定の温度で一次炭化を行い、得られた炭化物の遊離カーボンの量を測定し、次いでこの測定結果に基づいてカーボン量を調整して一次炭化物に添加し、次いで真空炭化炉で所定の温度で二次炭化を行いTaCを製造する方法が記載されている。

また、特許文献3には、真空中で金属Taを蒸発させ、同時に C_2H_2 ガスを導入して、両者を反応性イオンプレーティング法により蒸着中圧力/成膜速度を $6.0 \times 10^{-2} Pa \cdot min / \mu m$ 以上で反応させてタングステン製電子放射材料の表面に組成比 $1 < C / Ta < 1.2$ から成る耐熱性に優れ、悪い真空状態でも安定に放射電流が得られ、且つ長寿命のTaC膜を被覆する方法が記載されている。

また、特許文献4には、レンズやプリズム等の高精度のガラス光学素子をプレス成形する際に用いられる金型表面に被覆される離型膜として、次の(a)酸化クロムを50～99モル%と酸化タンタルを1～50モル%とからなるセラミック材料、(b)窒化クロムを50～99モル%と窒化タンタルを1～50モル%とからなるセラミック材料、(c)炭化クロムを50～99モル%と炭化タンタルを1～50モル%とからなるセラミック材料から選ばれる一種から構成したものが記載されている。

また、特許文献5には、1000℃を超える高温の還元性ガス雰囲気中においても、優れた還元性ガス反応抑制効果を発揮し、製品寿命を大きく延ばすことができる還元性雰囲気炉用炭素複合材料として、金属タンタル及び反応ガスを使用してアークイオンプレーティング(AIP)式反応性蒸着法により黒鉛基材の表面に形成される炭化タンタルの皮膜について記載されている。

また、特許文献6には、Taを有する化合物と、炭化水素系の溶媒と

を含む導電性Ta系膜形成材料を使用してCVD法によって導電性のTa系膜を形成する方法について記載されている。

また、特許文献7には、黒鉛製ルツボの内壁にTa板を配置する。そして、Ta板と接触するように炭素粉末を充填してTa板を覆う。その後、黒鉛製ルツボを加熱してTa板を炭化させ、黒鉛製ルツボの内壁をTaCでコーティングする方法が記載されている。

また、特許文献8には、1300℃～1600℃に加熱した真空炉内でTaまたはTa合金の表面に、炭素源を与えてTaCとTa₂C膜を形成させその後に表面に付着した未反応の炭素原子をTa基材内部に拡散する様に真空中で高温アニール加熱して、炭化処理を行い、TaC形成する方法が記載されている。

しかしながら、特許文献1に記載のものは、微粉末のTaC粉末と、HfC、ZrC、HfN等の他の化合物の微粉末を混合し、約1Paの真空中で2000℃で焼結してTaCを作製するため、任意の形状のTaCの形成が困難であるという問題がある。

また、特許文献2に記載のものは、Ta₂O₅及びCとを混合し、成形後、2度の炭化処理を経てTaCを形成するものであるため、前述の特許文献1のものと同様、所定の形状のTaCを形成することが困難であるという問題を有している。

また、特許文献3に記載のものは、タングステンフィラメントの外周面にTaCの被膜を形成するものであり、必然的にタングステン等の基材との界面が形成されるものであるため、TaCのクラック、剥離等の発生を避けることが困難である。

また、特許文献4に記載のものは、特許文献3に記載のものと同様、基材表面に被膜として形成されるものであり、特許文献3と同様に、表面に形成される酸化クロムを50～99モル%と酸化タンタルを1～5

0モル%とからなるセラミック材料等のクラック、剥離等を避けることが困難である。

また、特許文献5に記載のものは、基材である黒鉛材の表面にアークイオンプレーティング式反応性蒸着法によってTaCを形成したものであるため、特許文献3及び4に記載のものと同様に、基材とTaCとの界面が明確に形成され、TaCのクラック、剥離等を避けることが困難である。

また、特許文献6に記載のものも、CVD法によって導電性Ta系膜を形成しているため、前述の特許文献3～5に記載のものと同様に、基材と導電性Ta系膜との界面が形成されるため、熱履歴等によって導電性Ta系膜のクラック、剥離等を避けることが困難である。

また、特許文献7に記載のものは、Taと炭素粉末とを直接接触させて、熱処理することによってTaの表面にTaCを形成したものであり、明細書中には特に記載はないが、TaとTaCとの境界が明確に現れているものと考えられる。このため、熱履歴によってTaC層部分が剥離することが考えられる。

また、特許文献8に記載のものは、その明細書のFIG 5A～FIG 5Fに示されているようにTa₂C、TaC層の形成後に高温アニールで表面の未反応の炭素原子をTa基板内部に拡散させることによりTa₂C層も消滅しアニール前の約2倍の厚みのTaCのバルク状結晶に成している。拡大写真の観察でTa基材とTaCの境界が明確に分かれており、このため、その明細書中に記載はないが、繰返し受ける熱応力によって、層間での

層間剥離とTaC層のクラックが発生しやすいものと考えられる。

Ta基板表面の自然酸化膜Ta₂O₅に1300℃～1600℃の低い温度で炭素原子を反応させても自然酸化膜Ta₂O₅が化学的に安定であ

り Ta の炭化速度が低く炭素原子の拡散深さが非常に浅い為真空加熱アニールを数十時間も行っても炭素原子を拡散させて TaC 膜を成長させても所望の厚みが得られていない。合わせて長時間の加熱で結晶粒子が大きく成長してバルク状に成り粒界も大きくなっており Ta 基材と TaC の境界が明確に分かれてしまい層間での層間剥離と TaC 層内のクラックが発生しやすいものと考えられる。

発明の開示

本発明は上記問題に鑑みてなされ、簡易な方法で、所定の形状で所望の厚みのタンタルの炭化物を形成することが可能であり、また、表面にタンタルの炭化物を被覆する場合であっても、均一な厚みのタンタルの炭化物を形成することができるとともに、熱履歴によっても剥離することのないタンタルの炭化物の製造方法及び、それによるタンタルの炭化物、タンタルの炭化物の配線、及びタンタルの炭化物の電極を提供することを目的とする。

本発明は、上記目的を達成するために以下のような幾つの特徴を主に有している。本発明において、以下の主な特徴は単独で、若しくは、適宜組合わされて備えられている。

本発明のタンタルの炭化物の製造方法は、タンタル若しくはタンタル合金を真空熱処理炉内に設置し、前記タンタル若しくはタンタル合金表面に形成されている自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する条件下で熱処理を行い、前記 Ta_2O_5 を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して、前記タンタル若しくはタンタル合金表面からタンタルの炭化物を形成することを特徴とする。

上記タンタルの炭化物の製造方法によれば、表面に形成されている自然酸化膜を真空環境下で除去した後に、炭素源を導入するので、表面に

形成されるタンタルの炭化物の純度を高くできるとともに、タンタル表面に形成されるタンタルの炭化物を表面全体に略均一に形成することが可能となる。

本発明のタンタルの炭化物は、本発明のタンタルの炭化物の製造方法
5 によって製造されるタンタルの炭化物である。

前記タンタルの炭化物は、前記タンタル若しくはタンタル合金の一部の領域に炭素が侵入して形成されたタンタルの炭化物である場合がある。その場合、前記タンタル若しくはタンタル合金表面から Ta_2C 、 TaC の順に積層された積層構造を有する。

10 更に、炭素の浸入が進んで、前記タンタル若しくはタンタル合金の全部の領域に炭素が侵入して形成された TaC である場合もある。

前記タンタル若しくはタンタル合金表面から Ta_2C 、 TaC の順に積層された積層構造を有する場合、 Ta 、 Ta_2C 、 TaC のそれぞれは格子定数が異なるため、各層の界面では、各層の格子が圧縮されて積層
15 されると考えられ、そのため、各層間は、非常に強固に形成されるため、層間剥離も防止できるとともに、表面の硬度等の機械的特性も向上する。

又、上記三層構造は一層目の Ta 基材が Ta の高い電気伝導性、熱伝導性を備えており、二層目の Ta_2O_3 が干渉膜的な剥離、クラック防止の役割を果し三層目の TaC は高融点、高硬度の性能を備えおり総合的
20 な相乗効果で高性能材料の誕生が期待される。

このため、従来の方法で製造された TaC の特性である高融点、高硬度、高い電気伝導性、熱伝導性より更に性能の高い製品の製造が期待出来るので、機械加工工具、電子材料等、各種用途への応用が可能となる。

また、本発明に係るタンタルの炭化物の製造方法は、前記自然酸化膜
25 が除去される際の放射率の変化を放射温度計で測定する熱処理法であることを特徴とする。

上記本発明のタンタルの炭化物の製造方法によれば、自然酸化膜が真空加熱することで昇華して除去されるとTaが露出して放射率が大きくなり見かけの温度が上昇する。この放射率の変化を放射温度計で測定して表面の自然酸化膜が除去された事を確認してから真空炉内に炭素源の供給を開始する。

自然酸化膜が除去された時点を基準とすることによって、炭素源供給の熱処理時間等を正確に調整することができる。それによって、形成され得るタンタルの炭化物の厚みを制御することが可能となる。

また、本発明に係るタンタルの炭化物の製造方法は、任意の形状に加工されたタンタル若しくはタンタル合金を前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して熱処理する温度、時間、圧力条件を調整することによって、形成され得るタンタルの炭化物の厚みを制御することを特徴とする。

上記本発明のタンタルの炭化物の製造方法によれば、熱処理温度、時間、圧力条件を調整することによって、タンタルの炭化物の厚みを制御することができるため、例えば、加工の容易なTa若しくはTa合金を予め所定の形状に成形加工後、炭化熱処理し、その熱処理時間、温度、圧力等を調整することによって、所望の厚みのタンタルの炭化物を得ることができる。厚みを増加させていき、最後には前記材料全体をTaCとすることも可能となる。

また、本発明に係るタンタルの炭化物の製造方法において、自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する前記熱処理条件は、 $1750^{\circ}C$ 以上 $2000^{\circ}C$ 以下、圧力 $1Pa$ 以下であるものが好ましく更に好ましくは $1860^{\circ}C$ 以上 $2000^{\circ}C$ 以下、圧力 $0.5Pa$ 以下がこのましい。この条件において、熱処理することによって自然酸化膜である Ta_2O_5 が確実に昇華する。

加えて、自然酸化膜を除去した後に、炭素源が導入される熱処理条件

は、 1860°C 以上 $2,500^{\circ}\text{C}$ 以下、圧力 1Pa 以下であるものが好ましく更に好ましくは 2000°C 以上 2500°C 以下、圧力 0.5Pa 以下が好ましい。

また、本発明に係るタンタルの炭化物配線は、本発明に係るタンタル
5 の炭化物の製造方法を適用して製造されたものである。

具体的には、本発明に係るタンタルの炭化物配線は、半導体基板上に
所定の形状にタンタル若しくはタンタル合金をパターンニングし、前記パ
ターニングしたタンタル若しくはタンタル合金の表面に形成されている
自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する条件下で熱処理を行い、前記パ
10 ーニングされたタンタル若しくはタンタル合金の表面から前記 Ta_2O_5
を除去した後、炭素源を導入して熱処理を行い、前記パターンニングされ
たタンタル若しくはタンタル合金の表面から炭素を浸入させて形成され
たことを特徴とする。

前記タンタルの炭化物配線は、前記パターンニングされたタンタル若し
15 くはタンタル合金の全部の領域に炭素が侵入して形成された TaC であ
ることが好ましい。

更にまた、本発明に係るタンタルの炭化物電極は、本発明に係るタン
タルの炭化物の製造方法を適用して製造されたものである。

具体的には、本発明に係るタンタルの炭化物電極は、所定の形状にタ
20 ンタル若しくはタンタル合金を加工し、前記加工したタンタル若しくは
タンタル合金の表面に形成されている自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華
する条件下熱処理を行い、前記 Ta_2O_5 を除去した後、炭素源を導入し
て熱処理を行い、前記加工したタンタル若しくはタンタル合金の表面か
ら炭素を浸入させて形成されたことを特徴とする。

25 前記タンタルの炭化物電極は、所定の形状に加工されたタンタル若し
くはタンタル合金の全部の領域に炭素が浸入して形成された TaC であ

ることが好ましい。

本発明のタンタルの炭化物電極は、タンタルの炭化物フィラメント若しくはタンタルの炭化物ヒータに適している。

- 本発明に係るタンタルの炭化物の製造方法は、以上のように、簡易な方法で、所定形状のタンタルの炭化物を形成することができるとともに、
- 5 タンタルの炭化物のクラック、剥離等の発生がないため、タンタルの炭化物、例えば、TaCの持つ、優れた高融点、高硬度、機械特性、電気特性等の性能を確実に発揮することが可能となり、各種用途への応用が容易に行える。

10

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法に用いられる真空加熱炉の概要を示す図であり、

- 図2は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法のフローチャートを示す図であり、
- 15

図3は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法における放射温度計の出力曲線を示す図であり、

図4は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物の厚みと加熱時間条件を示す図であり、

- 図5は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物の厚みと加熱温度条件を示す図あり、
- 20

図6は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物配線を製造するフローチャートを示す図であり、

- 図7は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物電極を製造するフローチャートを示す図であり、
- 25

図8は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物の拡大断面電子顕

微鏡写真を示す図であってタンタルの炭化物が積層構造を有する場合の図であり、

図 9 は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物の表面拡大電子顕微鏡写真を示す図であって、タンタルの炭化物が積層構造を有する場合

5 の T a C 層の図であり、

図 10 は、T a C のフェーズダイアグラムを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

10 図 1 は、本実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法に用いられる真空加熱炉の概要を示す図である。図 1 において、符号 1 は真空加熱炉等の真空熱処理炉、2 は真空チャンバー、3 は予熱室、4 は搬送室、5 はタンタル若しくはタンタル合金の基材板、6 は予熱ランプ、8 は支持台、9 は搬送トレイ、10 は昇降台、11 a は保温防護部材を兼ねた炭素
15 トレイ、11 b は保温防護部材、12 は熱反射板、13 は炭素源注入口、14 は真空ポンプ接続口、15 は基材 5 の出入口、16 は温度等の測定窓、17 は赤外線放射温度計、20 は炭素ヒータ、22 は搬送室 4 と真空チャンバー間 2 をシールするシール部材を示している。

図 2 は、本実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法のフローチャートを示す図である。
20

S 1 において、任意の形状に加工されたタンタル若しくはタンタル合金の基材 5 を真空熱処理炉 1 内に設置する。図 2 においては、T a 基板として示されている。

S 2 において、前記 T a 基板の表面に形成されている自然酸化膜である T a₂O₅ が昇華する条件下で熱処理を行う。
25

S 3 において、前記 T a 基板の表面から完全に T a₂O₅ が昇華して除

去されている。

S 4において、 Ta_2O_5 が昇華して除去されたことを赤外線放射温度計 17で確認後、真空熱処理炉 1に炭素源を導入する。

すると、S 5において、前記Ta 基板の表面にタンタルの炭化物が形成され始める。

S 4からS 8に至るまで、炭素源の導入を継続する。

S 5及びS 6の段階では、前記タンタルの炭化物は、前記Ta 基板の一部の領域、具体的には表面領域に炭素が侵入して形成されたタンタルの炭化物である。前記Ta 基板表面から Ta_2C 、 TaC の順に積層された2積層構造を有する。Ta 基板も含めると、 Ta 、 Ta_2C 、 TaC の3層構造となる。

用途に応じて、Ta 基板が残っているこの段階でタンタルの炭化物の製造を終えてもよい。

更に、炭素源の導入を継続すると、S 7及びS 8のように、Ta 基板の全部の領域に炭素が侵入してTa 基板部分が無くなり、タンタルの炭化物だけになる。

S 7において、炭素の進入が均等ではなく、タンタルの炭化物は Ta_2C 、 TaC の順に積層された2積層構造となっている。

S 8において、タンタルの炭化物は、前記Ta 基板の全部の領域に略均等に炭素が侵入してTa 基板が TaC に転化若しくは改質している。この段階でタンタルの炭化物の製造を終える。

上記本実施形態の製造方法によって製造されたタンタルの炭化物が本実施形態に係るタンタルの炭化物である。

図 3は、本実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法における放射温度計の出力曲線を示す図である。加熱開始後1750℃付近から出力が上昇する曲線から検知することができる。これは、表面に形成されて

いた自然酸化膜が除去され、基材であるTa若しくはTa合金が露出し表面の放射率が変わったためであると考えられる。

このように、基材5の表面の放射率を放射温度計で測定すると、前記自然酸化膜である Ta_2O_5 が除去される際の放射率の変化を放射温度計5の温度変化によって測定でき、 Ta_2O_5 の昇華の開始及び終了が解る。

自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する好ましい熱処理条件は、処理圧力が低ければ、比較的低温で行うことができるが、確実に表面の自然酸化膜を昇華するためには、圧力約1Pa以下において、約1750℃以上2000℃以下の範囲、更に好ましくは、圧力約0.5Pa以下において約1860℃以上2000℃以下の範囲の条件下で熱処理することが好ましい。このような条件で熱処理を行うことによって、表面に形成されている自然酸化膜である Ta_2O_5 が確実に昇華して、除去される。

自然酸化膜である Ta_2O_5 の除去後、前記真空熱処理炉1内に炭素源を導入して、前記タンタル若しくはタンタル合金基材5の表面にタンタルの炭化物を形成する好ましい熱処理条件は、圧力約1Pa以下において約1860℃以上2500℃以下の範囲である。更に好ましくは圧力約0.5Pa以下において約2000℃以上2500℃以下の範囲である。

自然酸化膜である Ta_2O_5 の除去後の熱処理条件において、ヒータに黒鉛製の抵抗加熱ヒータを使用した場合、ヒータからの蒸気が炭素源となり得る。しかしながら、本実施形態に係るタンタルの炭化物製造条件下においては、黒鉛ヒータの消耗も激しくなる為、このように、放射温度計の出力が変化した直後から、別途、炭素源となる炭素材料を基材5とともに加熱処理室内に設置することが好ましい。また、炭素を含むガスを導入することもできる。

図4は、本実施形態に係るタンタルの炭化物の厚みと加熱時間条件を

示す図であり、図 5 は、本実施形態に係るタンタルの炭化物の厚みと加熱温度条件を示す図である。

これらより、前記真空熱処理炉 1 内に炭素源を導入して熱処理する温度、時間、圧力条件を調整することによって、形成され得るタンタルの炭化物の厚みを制御することが可能であることが解る。すなわち、基材 5 となる T a 若しくは T a 合金の厚みによっては、基材 5 である T a 若しくは T a 合金を完全に T a C に転化したり、改質したりすることも可能である。

言い換えると、比較的加工のしやすい T a 若しくは T a 合金の段階で
10 所定の形状に加工した後、本実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法の条件下で処理すると、所定形状の T a C を形成することができる。このため、フィラメントやヒータの電極としても使用することが可能となる。

また、半導体基板上に所定の形状にパターニングされたタンタル若しくはタンタル合金を本実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法の条件下で処理すると、所定形状にパターニングされた T a C を形成することができる。

図 6 は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物配線を製造するフローチャートを示す図である。

20 炭化ケイ素（以下、S i C という。）等の半導体基板上にタンタル若しくはタンタル合金を蒸着等の任意の方法で所定の形状となるようにパターニングを行う（T a 金属パターニング工程）。

前記パターニングしたタンタル若しくはタンタル合金の表面に形成されている自然酸化膜である T a₂O₅ が昇華する条件下で熱処理を行い、
25 前記パターニングされたタンタル若しくはタンタル合金の表面から前記 T a₂O₅ を除去する（酸化膜除去工程）。

前記 Ta_2O_5 を除去した後、炭素源を導入して熱処理を行い、前記パターンニングされたタンタル若しくはタンタル合金の表面から炭素を浸入させてタンタルの炭化物配線を形成する（炭素源導入炭化工程）。

炭素源を導入して熱処理する温度、時間、圧力条件を調整することによって、前記タンタルの炭化物配線は、前記パターンニングされたタンタル若しくはタンタル合金の全部の領域に略均等に炭素が侵入して形成された TaC 配線とすることができる。この場合、 TaC 配線された高出力半導体デバイスとなる。

また、炭素源を導入して熱処理する温度、時間、圧力条件を調整することによって、前記タンタルの炭化物配線は、前記パターンニングされたタンタル若しくはタンタル合金の一部の領域に炭素が侵入して形成されたタンタルの炭化物配線とすることもできる。この場合、前記パターンニングされたタンタル若しくはタンタル合金表面から Ta_2C 、 TaC の順に積層された積層構造を有する。

このように、 SiC 等の半導体基板表面に TaC 等のタンタルの炭化物を配線することができる。

図7は、本発明の実施形態に係るタンタルの炭化物電極を製造するフローチャートを示す図である。

コイル形状等の所定の形状にタンタル若しくはタンタル合金基材を加工する（ Ta 基材ワイヤ形状成形）。

前記加工したタンタル若しくはタンタル合金の表面に形成されている自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する条件下で熱処理を行い、前記加工したタンタル若しくはタンタル合金表面から前記 Ta_2O_5 を除去する（酸化膜除去工程）。

酸化膜除去後、炭素源を導入して熱処理を行い前記タンタル若しくはタンタル合金の表面から炭素を浸入させて所定形状のタンタルの炭化物

電極を形成する（炭素源導入炭化工程）。

- 炭素源を導入して熱処理する温度、時間、圧力条件を調整することによって、前記タンタルの炭化物電極は、所定の形状に加工されたタンタル若しくはタンタル合金の全部の領域に略均等に炭素が浸入して形成された TaC 電極とすることができる。

- また、炭素源を導入して熱処理する温度、時間、圧力条件を調整することによって、前記タンタルの炭化物電極は、前記所定の形状に加工されたタンタル若しくはタンタル合金の一部の領域に炭素を侵入させて形成されたタンタルの炭化物電極とすることもできる。この場合、前記
- 10 所定の形状に加工されたタンタル若しくはタンタル合金表面から Ta_2C 、 TaC の順に積層された積層構造を有する。

このようにタンタル基材をフィラメントやヒータ等の所定形状を有する TaC 等のタンタルの炭化物電極とすることができる。

（実施例 1）

- 15 試料となる Ta を所定の形状に加工し、黒鉛製の容器内に設置し、黒鉛製の抵抗型加熱ヒータを有した熱処理炉によって、 $1800^{\circ}C$ 以上 $2300^{\circ}C$ 以下、真空度 $1.5 \sim 3.0 \times 10^{-1} Pa$ の条件で 180 分間熱処理を行った。

- 図 8 に、上記の熱処理条件によって製造されたタンタルの炭化物の拡大断面電子顕微鏡写真を示す。図 2 の S5、S6 段階でタンタルの炭化物の製造を終えた図であり、タンタルの炭化物が積層構造を有する場合の図である。

- 図 8 に示すように、 Ta の表面から炭素が内部に拡散し、表層部に略均一な TaC 層が形成され、その TaC 層の内面には、 Ta と TaC を結合するアンカー層（遷移層）として Ta_2C 層が現れている。
- 25

Ta 層、 Ta_2C 層、 TaC 層が形成された 3 層構造となっており、

この Ta_2C 層と Ta との境界と Ta_2C 層と TaC 層の境界が明確に形成されていないのが観察できる。このことから、従来の方法で形成される TaC と異なり、熱履歴を受けた場合であっても、表面に形成された TaC 層にクラックや剥離等が生じることが防止できるものと考えられる。

また、 Ta 、 Ta_2C 、 TaC のそれぞれは格子定数が異なるため、各層の界面では、各層の格子が圧縮を受けて積層されると考えられ、そのため、各層間は、非常に強固に形成されるため、層間剥離も防止できるとともに、表面の硬度等の機械的特性も向上する。

図9は、上記の熱処理条件によって製造されたタンタルの炭化物の表面拡大電子顕微鏡写真を示す図である。図9に見られるように、繊維状の結晶が折り重なっている。同一層内では同じ方向に繊維状の結晶が成長し、それとは違う方向に繊維状結晶が成長している層があり、それらが重なることによって、一つの結晶構造を作っている。

図9に示す本試料の TaC 表面の硬度測定値は $2200H_v$ と従来製造法の TaC の表面硬度 $1550H_v$ に対して大幅に改善されており TaC の表面に形成される格子縞がこの性能改善に寄与していると考えられる。

三層構造は一層目の Ta 基材が Ta の高い電気伝導性、熱伝導性を備えており、二層目の Ta_2C が干渉膜的な剥離、クラック防止の役割を果し三層目の TaC は高融点、高硬度の性能を備えおり総合的な相乗効果で高性能材料の誕生が期待される。このため、機械加工工具、電子材料等、各種用途への応用が可能となる。

また、図9に示すように、表面に形成される格子縞が非常に細かいことから、摩擦抵抗も小さくなるものと考えられ、 TaC の高い硬度も考慮すると、前述した高耐圧高出力の半導体デバイス以外にも、ベアリン

グ等の摺動材としても使用することも可能である。また、高い硬度を利用した機械加工用バイトとしても使用可能である。

このように本実施形態に係るタンタルの炭化物の製造方法は、1750℃以上2000℃以下の真空中でTa若しくはTa合金基材表面に形成されている自然酸化膜であるTa₂O₅を昇華させて除去してから真空中に炭素源を導入しTa若しくはTa合金基材表面にTaCとTa₂Cを形成する。

Ta基板表面の自然酸化膜除去： Ta₂O₅↑

(1750℃以上で昇華消滅)

10 真空中加熱炉に炭素源を導入： Ta + C → TaC

2Ta + C → Ta₂C

因みに、特許文献8に記載の従来製法では1300℃～1600℃の真空中に炭素源を導入しTaC及びTa₂Cを形成させた後に1300℃～1600℃の真空中で15時間程度の長時間アニールして表面付着した未反応炭素原子を拡散させてTaC層を成長させる。

Ta基板表面の自然酸化膜：

Ta₂O₅ + 7C → 2TaC + 5CO

Ta₂O₅ + 6C → Ta₂C + 5CO

真空アニール： Ta₂C + TaC + C → 3TaC

20 そのため、特許文献8に掲載の拡大写真の観察からわかるように、Ta基材とTaCの境界が明確に分かれており、繰返し受ける熱応力によって、層間での層間剥離とTaC層のクラックが発生しやすいものと考えられる。

25 Ta基板表面の自然酸化膜Ta₂O₅に1300℃～1600℃の低い温度で炭素原子を反応させても自然酸化膜Ta₂O₅が化学的に安定でありTaの炭化速度が低く炭素原子の拡散深さが非常に浅い為真空加熱ア

- ニールを数十時間も行って炭素原子を拡散させてTaC膜を成長させても所望の厚みが得られていない。合わせて長時間の加熱で結晶粒子が大きく成長してバルク状に成り粒界も大きくなっておりTa基材とTaCの境界が明確に分かれてしまい層間での層間剥離とTaC層内のクラックが発生しやすいものと考えられる。
- 5

尚、本発明は、上記の好ましい実施形態に記載されているが、本発明はそれだけに制限されない。本発明の精神と範囲から逸脱することのない様々な実施形態が他になされることができることは理解されよう。

10 産業上の利用可能性

- 本発明に係るタンタルの炭化物の製造方法によると、簡易な方法で、確実にタンタルの炭化物を製造することが可能であり、その優れた化学的特性を利用した熱処理用治具はもちろんであるが、機械加工用バイト、照明等のフィラメントやヒータとして用いられる電極等、各種産業用途への利用可能性を有している。
- 15

請 求 の 範 囲

1. タンタル若しくはタンタル合金を真空熱処理炉内に設置し、前記
タンタル若しくはタンタル合金表面に形成されている自然酸化膜である
 Ta_2O_5 が昇華する条件下で熱処理を行い、前記 Ta_2O_5 を除去した後、
5 前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して熱処理を行い、前記タンタル若
しくはタンタル合金表面からタンタルの炭化物を形成することを特徴と
するタンタルの炭化物の製造方法。
2. 前記タンタルの炭化物は、前記タンタル若しくはタンタル合金の
全部の領域に炭素が侵入して形成された TaC である請求項 1 に記載の
10 タンタルの炭化物の製造方法。
3. 前記タンタルの炭化物は、前記タンタル若しくはタンタル合金の
一部の領域に炭素が侵入して形成されたタンタルの炭化物であり、
前記タンタル若しくはタンタル合金表面から Ta_2C 、 TaC の順に
積層された積層構造を有する請求項 1 に記載のタンタルの炭化物の製造
15 方法。
4. 前記自然酸化膜が除去される際の放射率の変化を放射温度計で測
定する熱処理法であることを特徴とする請求項 1 に記載のタンタルの炭
化物の製造方法。
5. 任意の形状に加工されたタンタル若しくはタンタル合金を前記真
20 空熱処理炉内に炭素源を導入して熱処理する温度、時間、圧力条件を調
整することによって、形成され得るタンタルの炭化物の厚みを制御する
請求項 1 に記載のタンタルの炭化物の製造方法。
6. 自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する条件下での前記熱処理条件
が、約 $1750^{\circ}C$ 以上 $2000^{\circ}C$ 以下の範囲、圧力約 $1 Pa$ 以下である
25 請求項 1 に記載のタンタルの炭化物の製造方法。
7. 前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して、前記タンタル若しくは

タンタル合金表面にタンタルの炭化物を形成する前記熱処理条件が、1
860℃以上2500℃以下、圧力1Pa以下である請求項1に記載の
タンタルの炭化物の製造方法。

8. タンタル若しくはタンタル合金を熱処理炉内に設置し、前記タン
5 タル若しくはタンタル合金表面に形成されている自然酸化膜である Ta_2O_5
 O_5 が昇華する条件下で熱処理を行い、前記 Ta_2O_5 を除去した後、前記
熱処理炉内に炭素源を導入して熱処理を行い、前記タンタル若しくはタ
ンタル合金表面から炭素が侵入したタンタルの炭化物。

9. 前記タンタルの炭化物は、前記タンタル若しくはタンタル合金の
10 全部の領域に炭素が侵入して形成された TaC である請求項8に記載の
タンタルの炭化物。

10. 前記タンタルの炭化物は、前記タンタル若しくはタンタル合金
の一部の領域に炭素が侵入して形成されたタンタルの炭化物であり、

前記タンタル若しくはタンタル合金表面に Ta_2C 、 TaC の順に積
15 層された積層構造である請求項8に記載のタンタルの炭化物。

11. 半導体基板上に所定の形状にタンタル若しくはタンタル合金を
パターニングし、前記パターニングしたタンタル若しくはタンタル合金
の表面に形成されている自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する条件下で
熱処理を行い、前記パターニングされたタンタル若しくはタンタル合金
20 の表面から前記 Ta_2O_5 を除去した後、炭素源を導入して熱処理を行い、
前記パターニングされたタンタル若しくはタンタル合金の表面から炭素
を浸入させて形成されたタンタルの炭化物配線。

12. 前記タンタルの炭化物配線は、前記パターニングされたタンタ
ル若しくはタンタル合金の全部の領域に炭素が侵入して形成された Ta
25 C である請求項11に記載のタンタルの炭化物配線。

13. 所定の形状にタンタル若しくはタンタル合金を加工し、前記加

- 工したタンタル若しくはタンタル合金の表面に形成されている自然酸化膜である Ta_2O_5 が昇華する条件下で熱処理を行い、前記加工したタンタル若しくはタンタル合金表面から前記 Ta_2O_5 を除去した後、炭素源を導入して熱処理を行い、前記タンタル若しくはタンタル合金の表面から炭素を浸入させて形成された所定形状のタンタルの炭化物電極。
- 1 4. 前記タンタルの炭化物電極は、所定の形状に加工されたタンタル若しくはタンタル合金の全部の領域に炭素が浸入して形成された TaC である請求項13に記載のタンタルの炭化物電極。
- 1 5. 前記タンタルの炭化物電極が、タンタルの炭化物のフィラメント若しくはタンタルの炭化物のヒータである請求項13に記載のタンタルの炭化物電極。

15

20

25

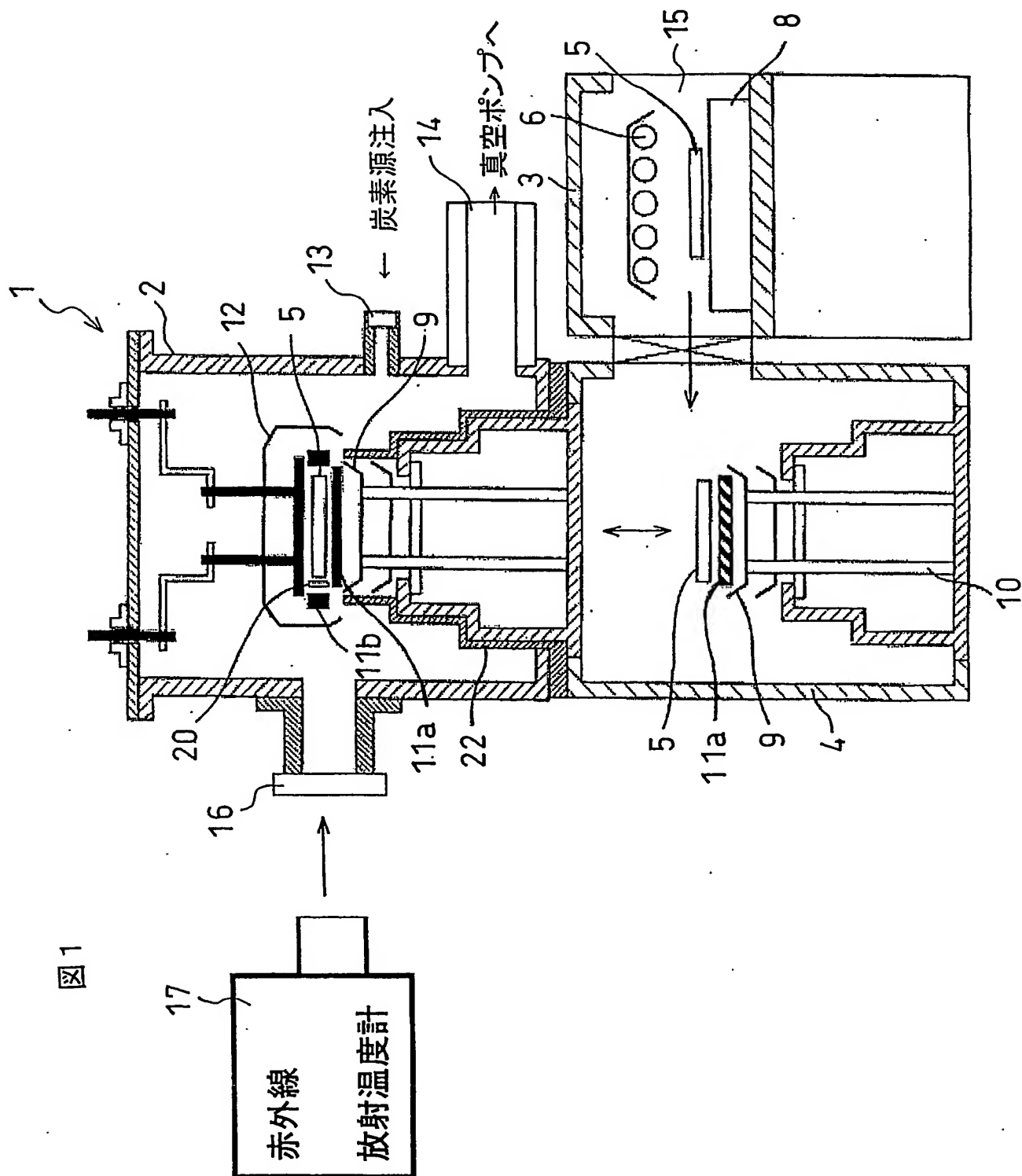


図 2

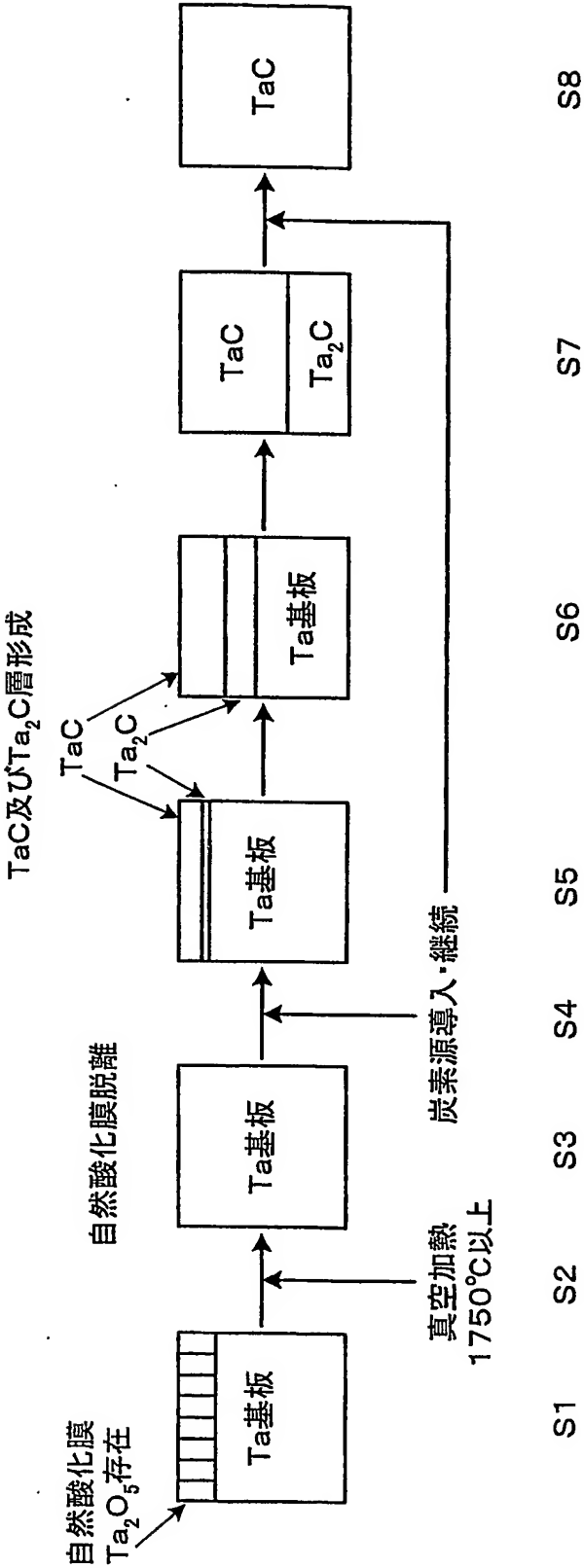


図 3

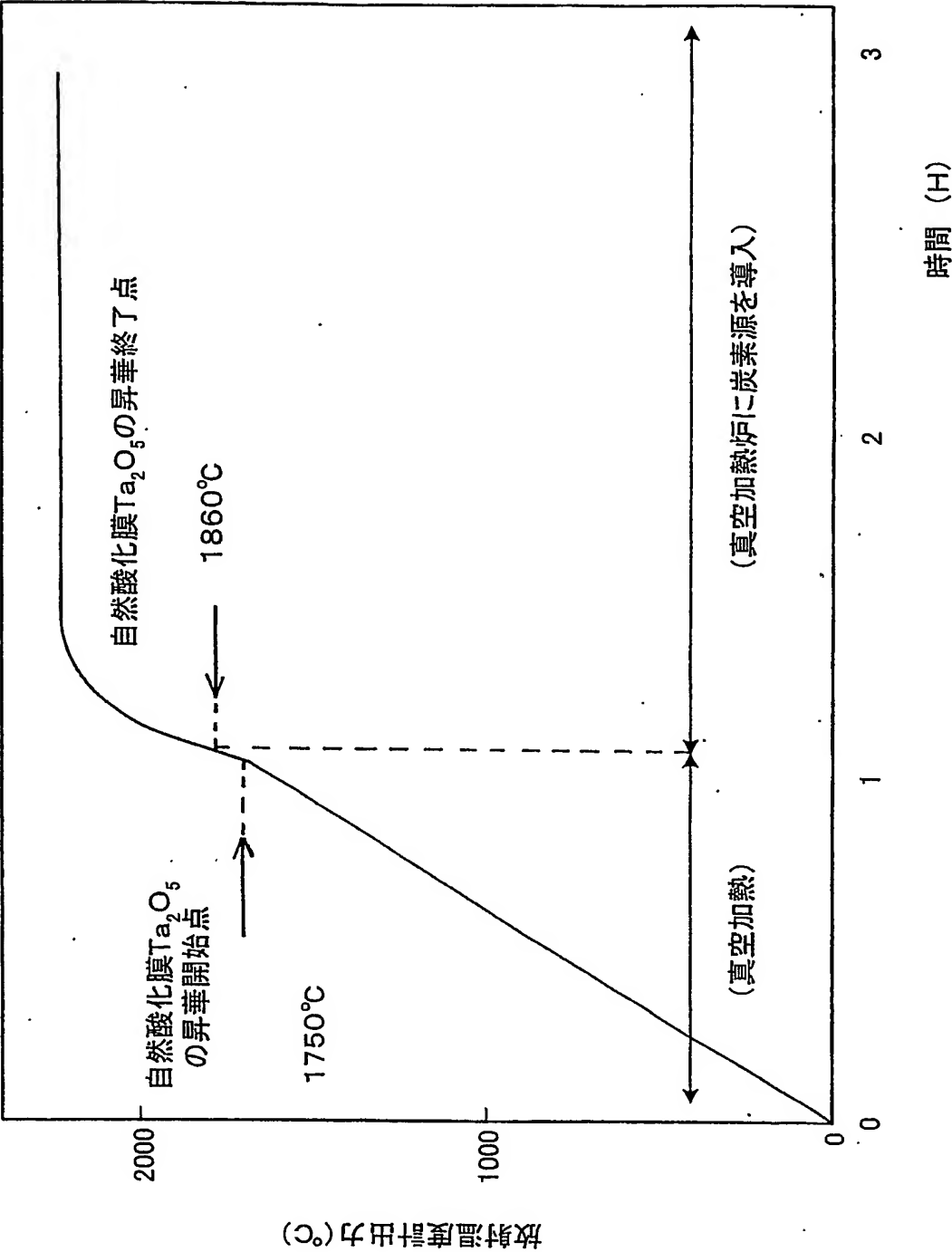


図 4

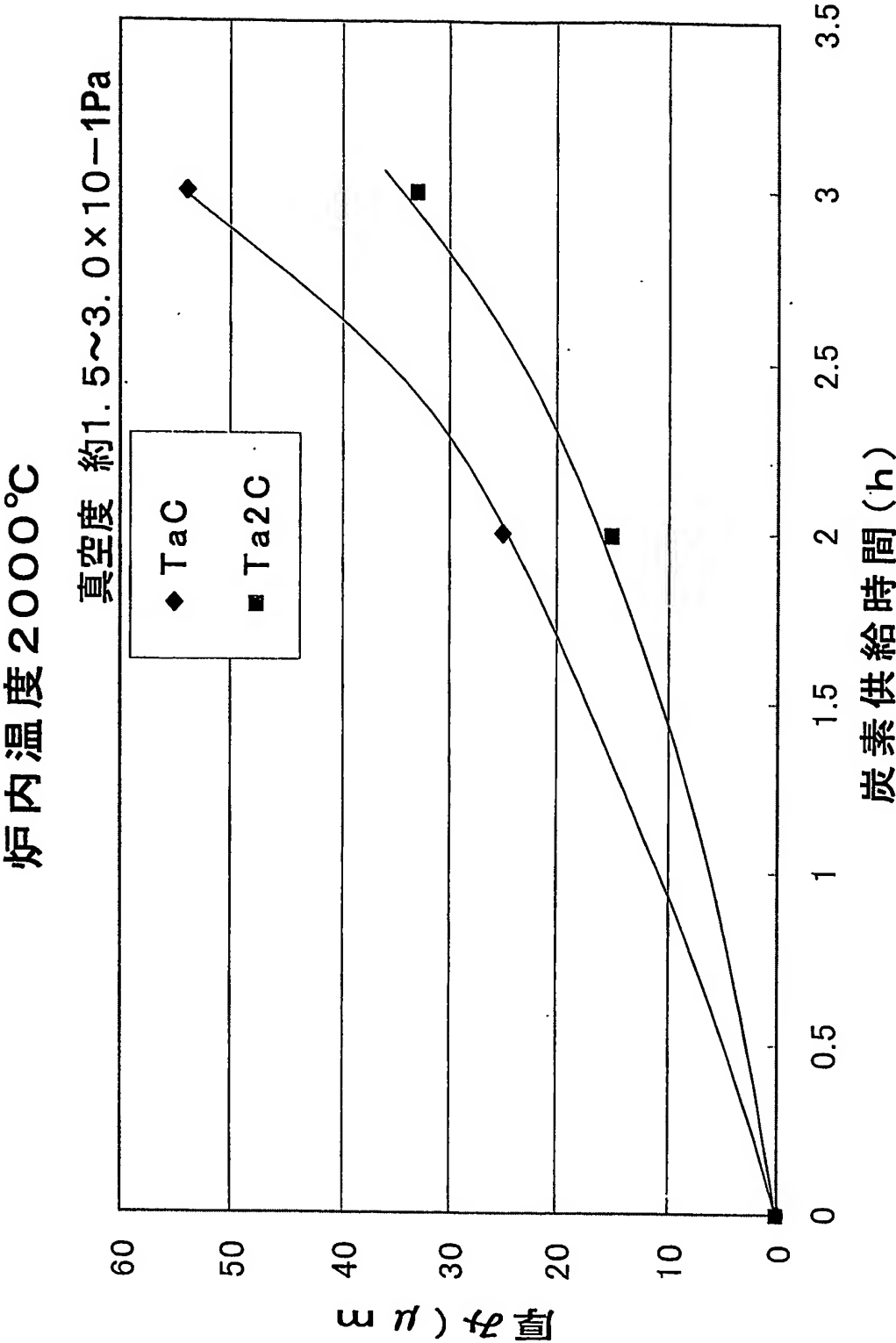


図5

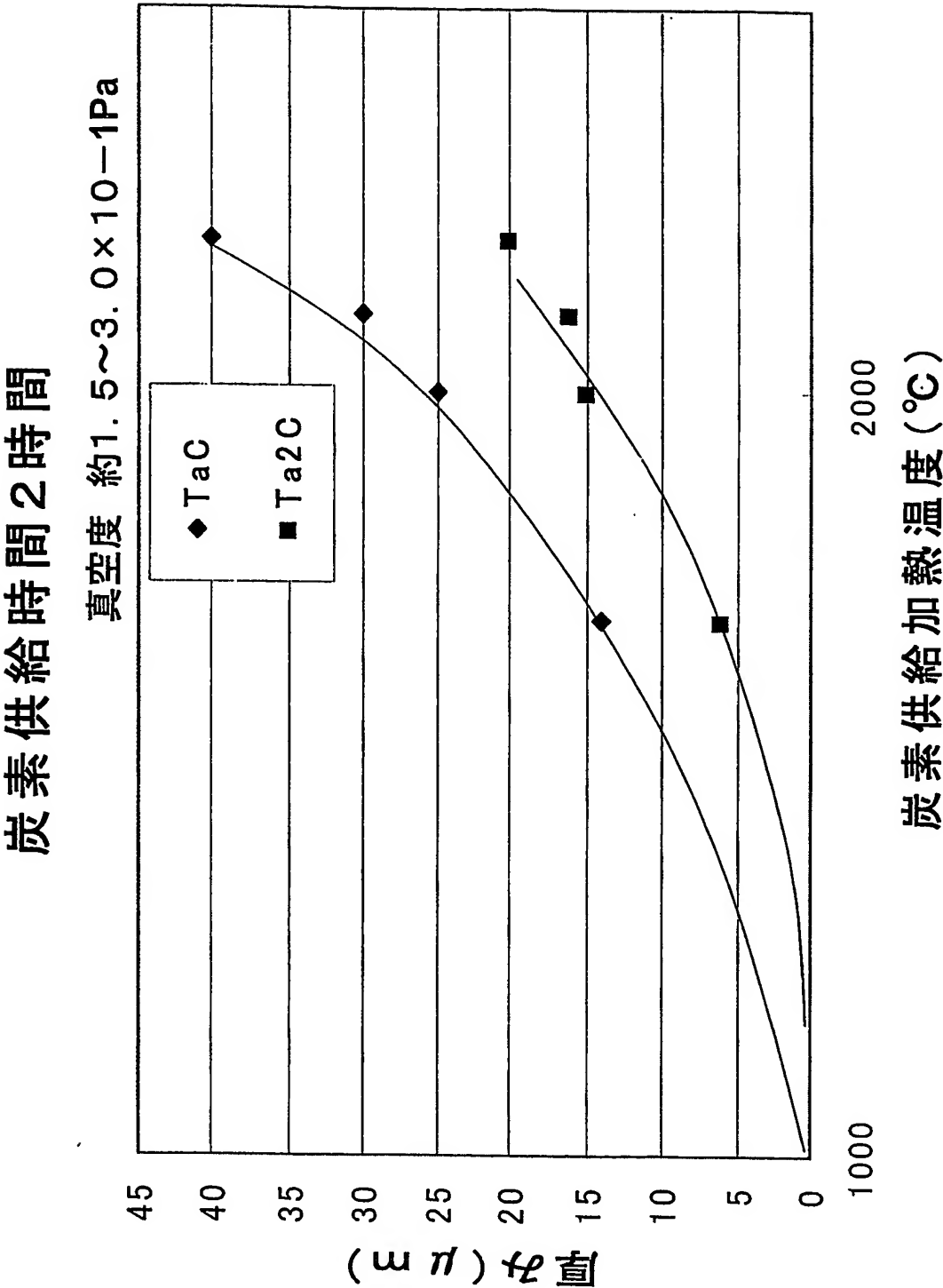


図 6

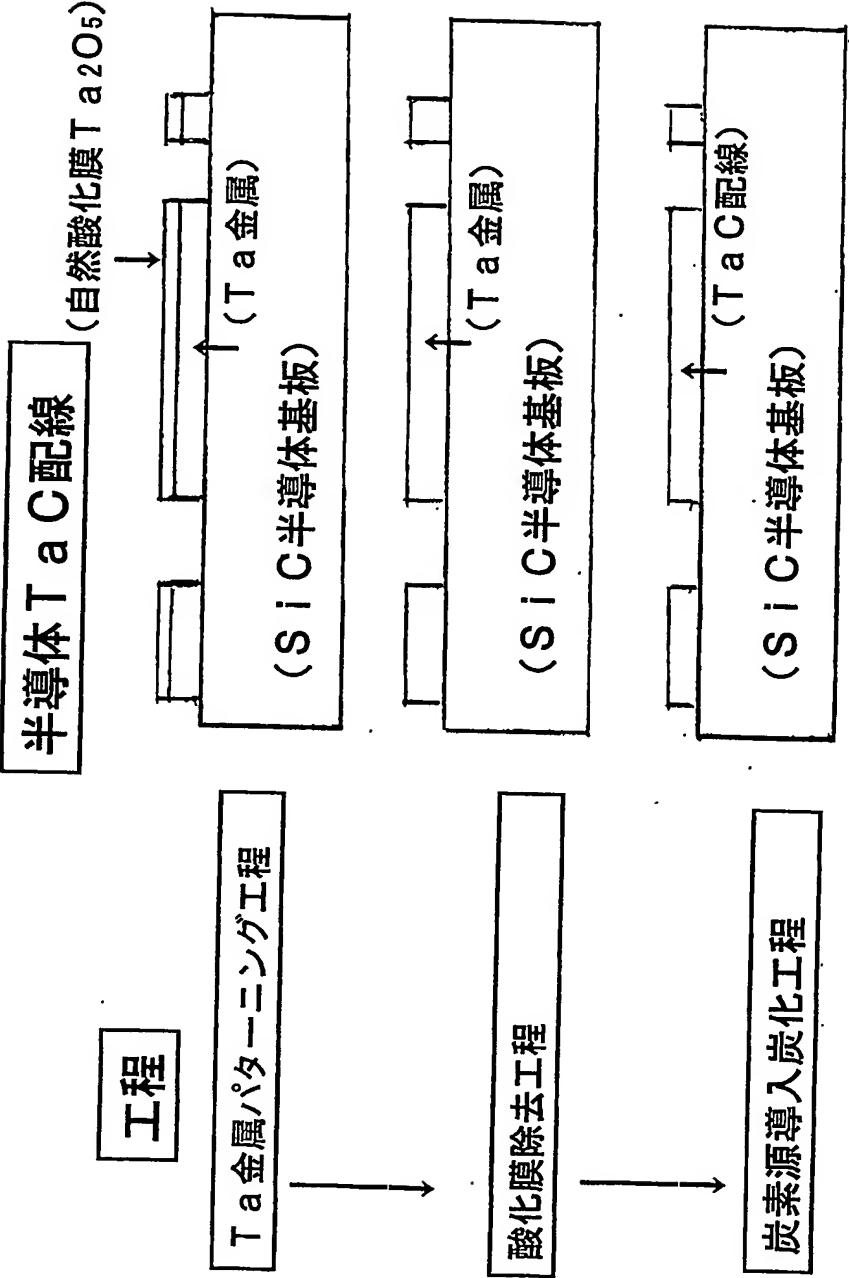
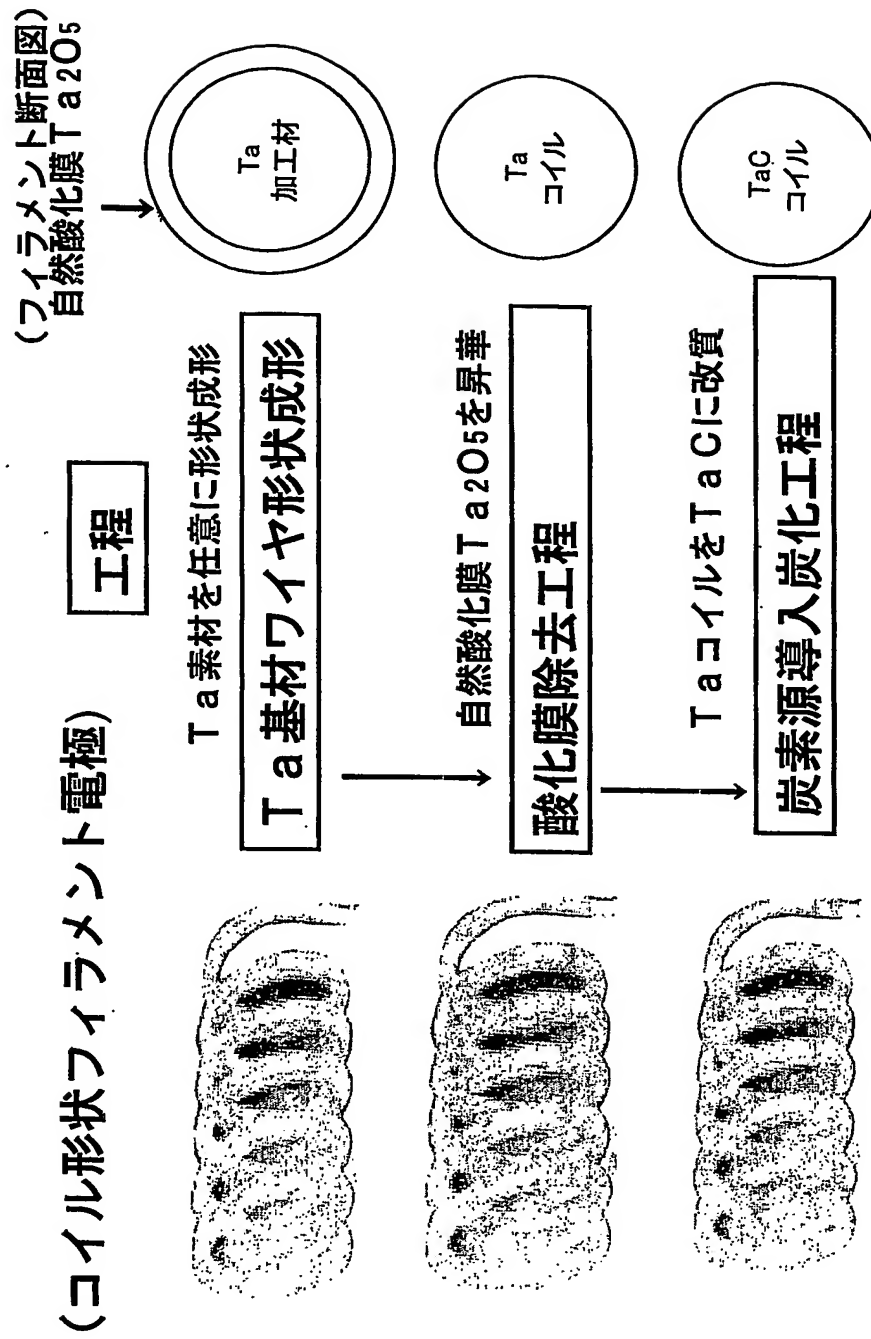


図 7



8
✕

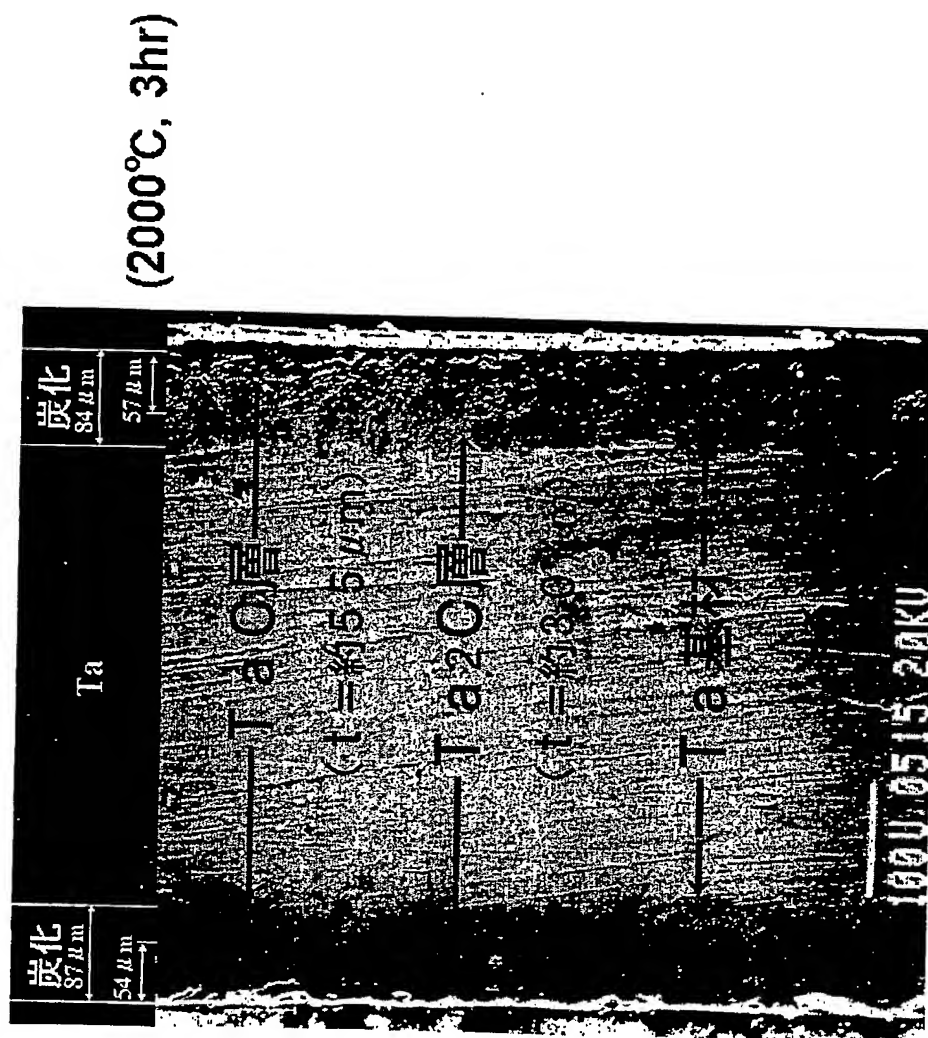
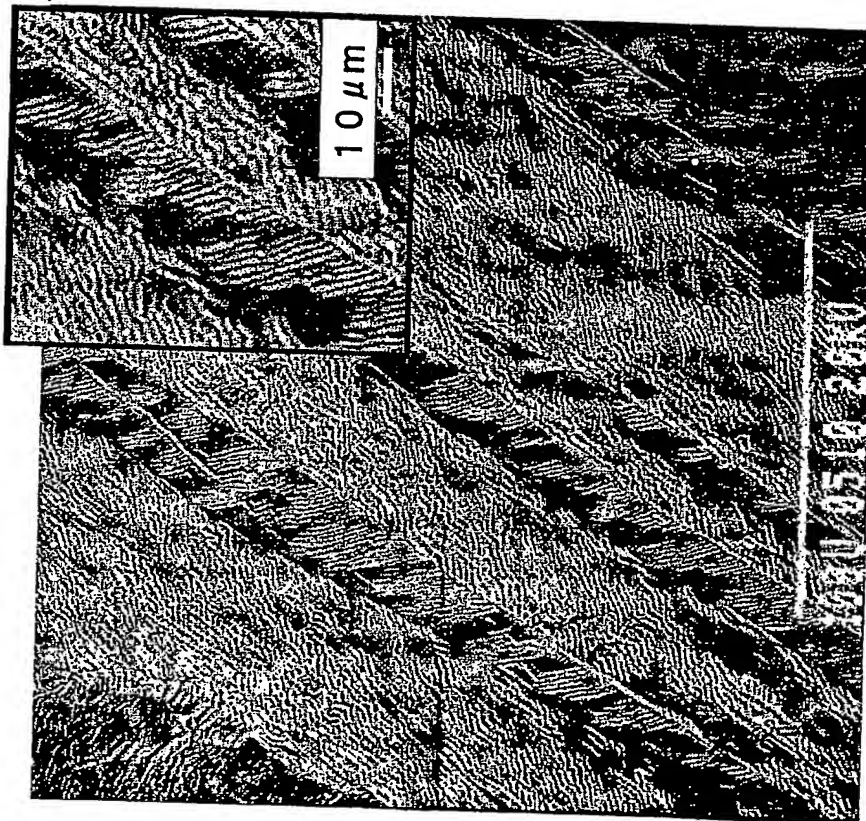


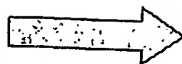
図 9

TaC表面硬度2200HV (従来値1550)

(2000°C, 3hr)

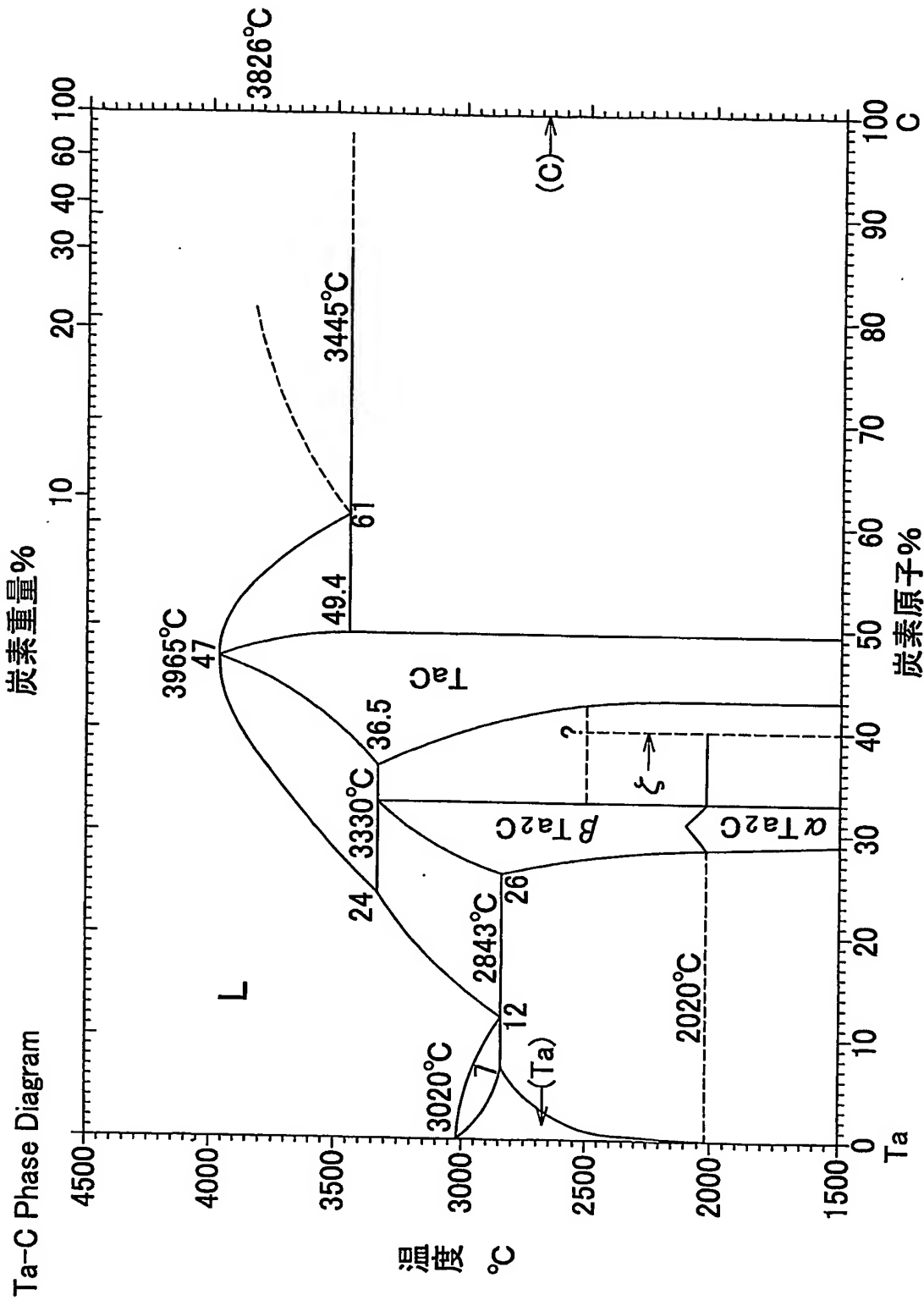


繊維状の結晶が
折り重なっている



同一層内では同じ方向に
繊維状の結晶が成長し、
それとは違う方向に繊維状
結晶が成長している層があり、
それらが重なることによって
一つの結晶構造を作っている。

図10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/30, C23C8/02, C23C8/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/30, C23C8/02, C23C8/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST, WEB OF SCIENCE, SCIENCE DIRECT: tantalum carbide, tantalum oxide, Ta₂O₅, Ta₂C, TaC, sublimation, carbonization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-049619 A (Leybold Durferreit GmbH.), 22 February, 1994 (22.02.94), Full text & EP 544987 A1 & US 5372655 A	1-15
A	ROCHER M. et al., Modelling of the growth of carbide layers in tantalum, KEY.ENG. MATER., 2002, Vol.206/213, No. Pt.1, pages 527 to 530	1-15
A	KHARATYAN S.L. et al., Kinetics of tantalum carbideization, SOV.J.CHEM.PHYS., 1991, Vol.8, No.8, pages 1881 to 1892	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 November, 2004 (02.11.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAKAHIRO TSUTSUMOTO, Improvement of Ta filament for diamond CVD, THIN SOLID FILMS, 1998, Vol. 317 to 375	1-15
A	US 5383981 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY), 24 January, 1995 (24.01.95), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 56-079449 A (Mitsubishi Electric Corp.), 30 June, 1981 (30.06.81), Claims & DE 3044388 A & US 4333226 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/30, C23C8/02, C23C8/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/30, C23C8/02, C23C8/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST, WEB OF SCIENCE, SCIENCE DIRECT: tantalum carbide, tantalum oxide, Ta₂O₅, Ta₂C, TaC
 sublimation, carbonization

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 06-049619 A (ラハルト トゥルフェリット ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 1994. 02. 22, 全文 & EP 544987 A1, & US 5372655 A	1-15
A	ROCHER M., et al., Modelling of the growth of carbide layers in tantalum, KEY. ENG. MATER., 2002, Vol. 206/213, No. Pt. 1, p. 527-530	1-15
A	KHARATYAN S. L., et al., Kinetics of tantalum carbidization, SOV. J. CHEM. PHYS., 1991, Vol. 8, No. 8, p. 1881-1892	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 11. 2004

国際調査報告の発送日

16. 11. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	TAKAHIRO TSUTSUMOTO, Improvement of Ta filament for diamond CVD, THIN SOLID FILMS, 1998, Vol.317, p.371-375	1-15
A	US 5383981 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTD BY THE UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY) 1995.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 56-079449 A (三菱電機株式会社) 1981.06.30, 特許請求の範囲 & DE 3044388 A, & US 4333226 A	1-15